

CLIPPEDIMAGE= JP404010654A

PAT-NO: JP404010654A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04010654 A

TITLE: ELECTRIC CONTROL ELEMENT

PUBN-DATE: January 14, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KISHIMOTO, YOSHIO

SOGA, SANEMORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02113390

APPL-DATE: April 27, 1990

INT-CL (IPC): H01L029/28

ABSTRACT:

PURPOSE: To make stable repeated operation of a dopant holding layer possible by using an ion-radical-containing high-molecular composition, which includes mobile dopant, as the material for the mobile dopant holding layer of an electric control element to control the conductivity of an electron-conjugated polymer semiconductor layer.

CONSTITUTION: The distribution of mobile dopant in an electron-conjugated polymer semiconductor layer 3 and that of mobile dopant in a mobile dopant holding layer 4 are controlled with a control electrode 5 acting as a gate electrode and thereby the conductivity of the electron-conjugated polymer semiconductor layer 3 is controlled. An

ion-radical-containing polymer composition including the mobile dopant is made of at least one of (a) an electron-conjugated low-conductivity polymer containing mobile dopant, (b) a polymer composition in which salt of the mobile dopant and a reverse electric charge ion radical is dispersed, (c) a polymer complex composed of the mobile dopant and an ion radical polymer, and (d) a low-conductivity composition composed of an insulating polymer and an electron-conjugated high-conductivity polymer containing mobile dopant.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-10654

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月14日

H 01 L 29/28

6412-4M

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電気制御素子

⑯ 特 願 平2-113390

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 岸 本 良 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 曾 我 眞 守 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気制御素子

2. 特許請求の範囲

(1) 電子共役性高分子半導体層に少なくとも接するように一対の電極を形成し、前記電子共役性高分子半導体層上に易動性ドーパント保持層を重ねて形成し、前記一対の電極間に前記電子共役性高分子半導体層に沿って前記易動性ドーパント保持層が接している面の反対面に絶縁層または高抵抗層を設け、前記絶縁層または高抵抗層の前記電子共役性高分子半導体層側の面と反対面に少なくとも一個の制御電極を設け、前記電子共役性高分子半導体層と前記易動性ドーパント保持層とに各々含有される易動性ドーパントの分布を前記制御電極によって制御して、前記電子共役性高分子半導体層の導電率を制御してなる素子において、前記易動性ドーパント保持層が、前記易動性ドーパントを含むイオンラジカル含有高分子組成物よりなることを特徴とする電気制御素子。

(2) イオンラジカル含有高分子組成物が、易動性ドーパント含有低導電性電子共役系高分子、易動性ドーパントと逆極性イオンラジカルとの塩を分散した高分子組成物、易動性ドーパントとイオンラジカル性重合体との高分子錯体もしくは易動性ドーパント含有高導電性電子共役系高分子と絶縁性高分子との低導電性組成物、より選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする、請求項1記載の電気制御素子。

(3) 易動性ドーパント含有低導電性電子共役系高分子が、 π 電子共役系を側鎖に持つ高分子あるいは主鎖に長距離電子共役がない高分子よりなることを特徴とする、請求項2記載の電気制御素子。

(4) 易動性ドーパントと逆極性イオンラジカルとの塩を分散した高分子組成物が、アニオンラジカルあるいは少なくとも堅素もしくはイオウの1種を含有する異節環状カチオンラジカルをイオンラジカルとする塩を、相溶性高分子中に分子分散してなることを特徴とする、請求項2記載の電

電気制御素子。

(5) イオンラジカル性重合体が、少なくとも窒素もしくはイオウの1種を含有する異節環状カチオンラジカルを、側鎖または主鎖に持つ重合体であることを特徴とする、請求項2記載の電気制御素子。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、半導体装置、メモリー装置、神経類似素子(可塑性素子)等に用いられる電子共役性高分子半導体層を有する新規な電気制御素子に関する。

従来の技術

導電性高分子はポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセンなどの大きく広がった共役 π 電子系をもつ高分子となり、金属イオンなどの電子供与体またはルイス酸、プロトン酸などのアニオン性の電子受容体をドーパントとして含有して高導電性を示すことが広く知られている。

-3-

ある。

しかし、この素子の制御電極の動作時に起こる易動性ドーパント保持層のレドックスを、可逆でかつ安定なものにしなければならないという課題があった。

本発明は、この電気制御素子に用いる易動性ドーパント保持層の改良を主な目的としている。

課題を解決するための手段

電子共役性高分子半導体層に少なくとも接するように一対の電極を形成し、電子共役性高分子半導体層上に易動性ドーパント保持層を重ねて形成し、一対の電極間に前記電子共役性高分子半導体層に沿って前記易動性ドーパント保持層が接している面の反対面に絶縁層または高抵抗層を介して少なくとも一個の制御電極を設け、電子共役性高分子半導体層と易動性ドーパント保持層とに各々含有される易動性ドーパントの分布を前記制御電極によって制御して、前記電子共役性高分子半導体層の導電率を制御してなる電気制御素子における、前記易動性ドーパント保持層を、易動性ド

-5-

発明が解決しようとする課題

導電性高分子のドーパントは、高分子マトリクス中を電場により拡散し、導電性高分子の導電率を変化させてしまうという大きな欠点を有していた。

本発明者はこの欠点を逆に利用した新規な電気制御素子、およびその応用装置をすでに特願平1-192981号にて開示した。

これは一対の電極間に電子共役性高分子半導体層と易動性ドーパント保持層とを重ねて形成し、前記一対の電極間に前記電子共役性高分子半導体層に沿って絶縁層を介して少なくとも一個の制御電極を設け、前記易動性ドーパント保持層のドーパント分布を前記制御電極によって制御し、前記電子共役性高分子半導体層の導電率を制御してなる電気制御素子に関するものである。

本発明の電気制御素子は、積層された易動性ドーパント保持層と電子共役性高分子半導体層とのドーパント分布を制御電極によって制御し、電子共役性高分子半導体層の導電率を制御するもので

-4-

パントを含むイオンラジカル含有高分子組成物によって構成するものである。

作用

本発明の素子においては、制御電極によるドーパントの移動によって、このドーパントの侵入した電子共役性高分子には、ドーパントと逆極性のイオンラジカルが生じる。

一方、ドーパント層に残った逆極性の対イオンは、レドックスを受ける。

それ故ドーパント保持層は、レドックスに対し可逆で安定した物質でなくてはならない。

本発明の電気制御素子の構成によれば、素子の制御電極の動作時に起こる易動性ドーパント保持層の電気的レドックスを、可逆でかつ安定なものにすることができる。

すなわちイオンラジカルが電子供与体(D)の場合、 $(D^{\cdot+} + e^- \rightleftharpoons D^0)$ が安定に繰り返される。またイオンラジカルが電子受容体(A)の場合は、 $(A^{\cdot-} \rightleftharpoons A + e^-)$ が安定に繰り返される。

本発明の電気制御素子が例えばp形の電子共役

-8-

性高分子の場合には、制御電極によりアニオンドーパントがドーパされ電子共役性高分子半導体層の導電性が増して、ドーパント保持層にはカチオンラジカルの+電荷が残る。これが逆電極からの電子によって還元され中性に戻る。また本発明の電気制御素子がn形の電子共役性高分子の場合はこの逆である。

こうしてドーパント保持層が、安定な繰り返し動作を可能とする。

実施例

第1図に本発明の電気制御素子の一実施例を説明する断面概念図を示す。

電子共役性高分子半導体層3に接するように、ソースとドレインの役目を果たす一対の電極1と2とを形成し、電子共役性高分子半導体層3上に易動性ドーパント保持層4を重ねて形成し、一対の電極1と2との間に電子共役性高分子半導体層3に沿ってしかも易動性ドーパント保持層4が接している面の反対面に絶縁層6を介して少なくとも一個の制御電極5を設け、電子共役性高分子半

導体層3と易動性ドーパント保持層4とに各々含有される易動性ドーパントの分布を、ゲート電極の役割を果たす制御電極5によって制御して、電子共役性高分子半導体層3の導電率を制御してなる電気制御素子である。

この電気制御素子の等価回路は第4図のように表される。

またゲート部の絶縁層8には、絶縁抵抗の低い高抵抗層とする構成も可能で、その等価回路の一例は第5図に示される。すなわち本発明で言う高抵抗層とは、電気抵抗値が絶縁体と半導体との間に位置する抵抗体である。

この場合、ゲート部に絶縁層の代わりに設けた高抵抗層は、抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の材料で構成されるのが望ましい。

また、一対の電極間の電子共役性高分子半導体層3の導電率は、ドーピング後、第5図に示す等価回路から判るように、易動性ドーパント保持層4に比べて極めて高いことが必要である。従って易動性ドーパント保持層4は低導電性がよい。

-7-

本発明の電気制御素子は、導電性高分子の導電率の変化が、ドーパント濃度によって3~10桁に及ぶという導電性高分子の大きな特徴を大いに利用したものである。

電子共役性高分子半導体層3は、イオン性ドーパントのドーピングによって高導電性を発現する材料で、具体的にはポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリピロフエニレンおよびこれらの共重合体、誘導体あるいはその組成物が適する。

この電子共役性高分子は化学重合、または陽極酸化重合または陰極還元重合等の電解重合によって合成される。

陽極酸化重合は、電子共役性モノマーの溶液中にドーパントを溶解させ、少なくとも一対の電極による電場により、前記電子共役性モノマーを陽極上に電解重合するもので、前記ドーパントがドーパされてなる導電性高分子が得られる。

また、長い π 電子共役主鎖を持つ高分子中に、電子伝導性を付与するドーパントと、このドーパ

ントの溶解剤とを分散させたドーパント易動性導電性高分子組成物で構成した電子共役性高分子半導体層は、上記重合溶液中にドーパントの溶解剤と一緒に入れることによって形成できる。

易動性ドーパント保持層4は、ドーパントが易動するように構成された層で、低導電性であることが望ましい。また層方向に絶縁性が高く、層に直角の方向に高導電性という導電異方性膜であってもよい。

本発明は、この易動性ドーパント保持層4に、易動性ドーパントを含むイオンラジカル含有高分子組成物を用いる。

この易動性ドーパントと逆極性のイオンラジカルは、不動性(バルキーな高分子骨イオンラジカル)であることが望ましい。

この易動性ドーパントを含むイオンラジカル含有高分子組成物は、(a)易動性ドーパント含有低導電性電子共役系高分子、(b)易動性ドーパントと逆電荷イオンラジカルとの塩を分散した高分子組成物、(c)易動性ドーパントとイオンラ

-8-

-329-

-10-

ジカル性重合体との高分子錯体、(d) 易動性ドーパント含有高導電性電子共役系高分子と絶縁性高分子との低導電性組成物、の少なくとも一種より構成される。

(a) の易動性ドーパント含有低導電性電子共役系高分子は、 π 電子共役系を側鎖に持つ高分子あるいは主鎖に長距離電子共役がない高分子よりなり、具体的には主鎖のねじれたフェニル置換ポリアセチレン、チオフエン共重合体、ピロール共重合体、ポリビニルカルバゾールなど非常に多数の低導電性高分子がこれに属す。

(b) の易動性ドーパントと逆電荷イオンラジカルとの塩を分散した高分子組成物は、ハロキノン、シアノキノンなどのアニオンラジカルあるいは少なくとも窒素もしくはイオウの何れかを含有する異節環状カチオンラジカルを、イオンラジカルとする塩が相溶性高分子中に分子分散した構成よりなり、多くの電荷移動型有機半導体結晶を極性高分子と組み合わせる構成できる。

極性高分子としては、窒素やイオウを含有した

高分子が適し、具体的にはアミノ基含有ポリマ、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステルなどがある。

(c) のイオンラジカル性重合体には、カチオンラジカル性重合体とアニオンラジカル性重合体とがあるが、少なくとも窒素もしくはイオウを含有する異節環状カチオンラジカルを側鎖または主鎖に持つカチオンラジカル重合体が、最も入手が容易である。具体的にはビリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、イミダゾール環、チアゾール環、チオピラン環、チオフエン環、ピロール環、インドール環、キノリン環を含む高分子がある。

(d) の易動性ドーパント含有高導電性電子共役性高分子と絶縁性高分子との低導電性組成物は、易動性ドーパントを含有して高導電性を与える電子共役性高分子を、絶縁性汎用高分子と複合させることによって、容易に任意の導電率の組成物を得ることができる。

本発明の電気制御素子は 3 端子だけでなく、基板 7 に例えば SiO₂ 絶縁性表面を持つシリコン単

-11-

結晶を用いて基板 7 に端子をとり、4 端子素子としても構成できる。

この場合には制御特性がより精度よく、かつ双安定になる。

また、本発明はドーパントの易動性が双安定で、時間や電流量の関与したスイッチング素子即ち神経類似素子（可塑性素子）としても利用でき、人工頭脳素子（ニューロチップ）に有用である。

従って第 2 図に示すような、2 端子可塑性素子として動作させる構成もできる。

また、本発明の電気制御素子の構成は、第 2 図に示した電子共役性高分子半導体層 3 と易動性ドーパント保持層 4 との間に、ドーパント透過性分離層を形成してもよい。

このドーパント透過性分離層は絶縁層としても働き、制御特性の安定性が向上する。

ドーパント透過性分離層には、イオン易透過性の多孔質膜などが用いられる。

本発明の素子は、制御電極上に外的作用因子によって電位を誘起する機能層を設ければ、センサ

-13-

としても構成できる。

本発明のこれらの電気制御素子を複数個用いると、半導体集積回路プロセスと同様の手法によって集積回路素子を構成できる。

また、この電気制御素子は双安定素子であるため、記憶素子としても利用でき、記憶装置を構成できる。

次に実施例を用いて本発明を説明する。

実施例 1

第 1 図に示したように、導電性基板 7 上に 8 μ m の易動性ドーパント保持層 4 と、11 μ m 厚のポリピロール層よりなる電子共役性高分子半導体層 3 とを重ねて形成し、その上に一対の電極 1、2 を設け、一対の電極 1 と 2 との間に絶縁層 4 を設け、絶縁層 4 の電子共役性高分子半導体層 3 の面の反対面に制御電極 5 を設けた。

易動性ドーパント保持層 4 には、ポリジフェニルアセチレンの過塩素酸塩を用いた。

こうして得た電気制御素子を動作させたところ、第 3 図のようなスイッチング特性を示した。

-14-

—330—

実施例 2

第2図に示したように、導電性基板7上に10 μ mの易動性ドーバント保持層4と、8 μ m厚のポリピロール層よりなる電子共役性高分子半導体層3とを重ねて形成し、その上に一対の電極1、2と絶縁層6とを設け、その絶縁層6の上に制御電極5を設け、制御電極5とソース電極1とを抵抗で短絡し、2端子電気制御素子とした。

易動性ドーバント保持層4には、2,3,4,5-テトラ-(4-ピリジル)チオフェンの過塩素酸塩を30%充填分散したポリ塩化ビニル組成物を用いた。

こうして得た電気制御素子で非線形抵抗ニューロネットワークを組み、動作させたところ、学習信号に対応した抵抗パターンを持つネットワークを作ることができた。

実施例 3

第1図に示した導電性基板7上に5 μ mの易動性ドーバント保持層4と、10 μ m厚のポリピロール層よりなる電子共役性高分子半導体層3とを重ねて形成し、その上に一対の電極1、2を設け、

第1図の絶縁層6の代わりに高抵抗層を設け、その高抵抗層の上に制御電極5を設け電気制御素子とした。

易動性ドーバント保持層4には、ポリビニルキノリントトラボレートとウレタンの複合体を用いた。

こうして得た電気制御素子を動作させたところ、実施例1とほぼ同様なスイッチング特性およびソースドレイン電流の時間特性が得られた。

発明の効果

本発明は、電子共役性高分子半導体層に少なくとも接するように一対の電極を形成し、電子共役性高分子半導体層上に易動性ドーバント保持層と制御電極とを有する電気制御素子の電子共役性高分子半導体層と易動性ドーバント保持層の改良に関するもので、導電性高分子物性の特徴を大いに生かした電気デバイスを提供するものである。

本発明の素子は、数多くの導電性高分子に共通する電界によるドーバントの易動性を利用したもので、デバイスとして大きな価値を有するもので

-15-

ある。

本発明の電気制御素子は、複数個用いると半導体集積回路プロセスと同様の手法によって集積回路素子にも構成でき、またこの電気制御素子は双安定素子であるため、記憶素子としても利用できるものである。

また、ドーバントの時間的易動性によって、時間や電流量の関与したスイッチングをする可塑性素子としても利用でき、人工頭脳素子の一つともなるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ本発明の実施例における電気制御素子の構成を示す断面概念図、第3図は本発明の電気制御素子の一実施例におけるスイッチング特性を示す図、第4図は本発明の電気制御素子の等価回路の一例と動作原理図、第5図は本発明の電気制御素子の別の等価回路図である。

1、2・・・一対の電極、3・・・電子共役性高分子半導体層、4・・・易動性ドーバント保持

層、5・・・制御電極、6・・・絶縁層、7・・・導電性基板、8・・・高抵抗層。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

-16-

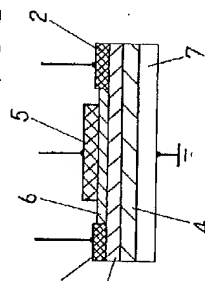
-17-

-331-

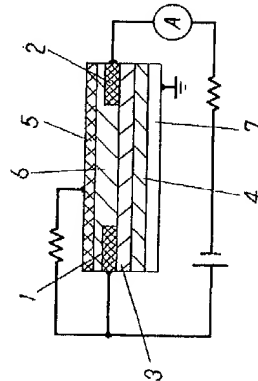
-18-

1, 2 ... 1 枚の電極
3 ... 電子共区性高分子半導体層
4 ... 陽動性ドーパント保護層
5 ... 制御電極
6 ... 絶縁層
7 ... 導電性基板

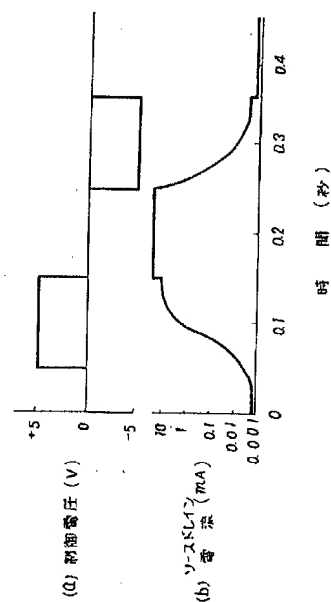
第 1 図



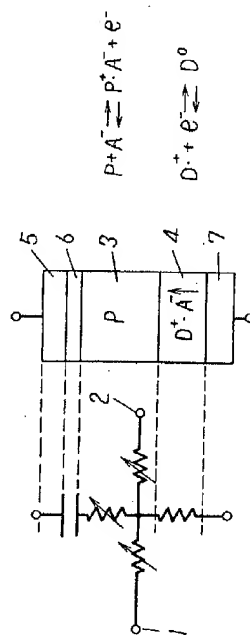
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

8 ... 高抵抗層

